

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-229886
 (43)Date of publication of application : 11.10.1991

(51)Int.CI. C23F 4/00
 H01L 21/302

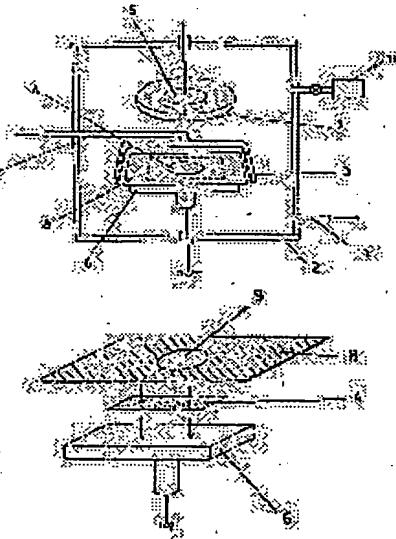
(21)Application number : 02-023419 (71)Applicant : RES DEV CORP OF JAPAN
 (22)Date of filing : 01.02.1990 (72)Inventor : OKAZAKI SACHIKO
 KOKOMA MASUHIRO

(54) ATMOSPHERIC GLOW ETCHING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To stably etch even a large-area substrate without generating an arc discharge at the time of plasma-etching the substrate surface by introducing a mixture of a rare gas and a reactive gas between the parallel electrodes coated with a solid dielectric and producing atmospheric glow plasma.

CONSTITUTION: The upper and lower electrodes 5 and 6 are arranged in parallel in an atmospheric reaction chamber 2, a solid dielectric 7 is provided on the surface of the upper electrode 5, a resin substrate 4, for example, is placed on the lower electrode 6, and a mask 8 consisting of a solid dielectric and having a hole 9 at its center is arranged on the surface of the substrate 4. A mixture of a rare gas such as He and Ar and a reactive gas such as O₂ is injected from a perforated injection nozzle 3 through a gas inlet 1 onto the surface of the substrate 4 in the vessel 2 to produce atmospheric glow plasma between the electrodes 5 and 6, and the substrate 4 is plasma-etched at atmospheric pressure. Even if the substrate 4 is made of metal, a stable glow discharge is generated, and the large-area substrate 4 is uniformly etched without generating an arc discharge.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

⑪公開特許公報 (A) 平3-229886

⑫Int.Cl.

識別記号

厅内整理番号

⑬公開 平成3年(1991)10月11日

C 23 F 4/00
H 01 L 21/302F 7179-4K
B 8122-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

④発明の名称 大気圧グロー・プラズマエッティング方法

⑪特 願 平2-23419

⑪出 願 平2(1990)2月1日

⑫発明者 岡崎 幸子 東京都杉並区高井戸東2-20-11

⑫発明者 小鶴 益弘 埼玉県和光市下新倉843-15

⑪出願人 新技術事業团 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

⑫代理人 弁理士 西澤 利夫

本発明は、主として、基板表面をエッティングする方法を目的とする。

従来、基板表面をエッティングする方法には、高圧放電による表面改質法や、低圧放電による表面改質法が広く知られており、産業的に様々な分野に応用されてきてもいる。この低圧グロー放電プラズマによる表面改質法としては、ハロゲン原子やシリコン原子を含んだ反応性ガスのプラズマ化によって、エッチングやアモルファスシリコンの薄膜形成を行なうといわゆるプラズマエッティング法や堆積法が知られている。

1. 発明の名称 大気圧グロー・プラズマエッティング方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一方または双方に固体誘電体を被覆した平行電極間ににおいて、希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入して大気圧グロー・プラズマを生成させ、基板表面をエッティングする、としを特徴とする大気圧グロー・プラズマエッティング方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、大気圧グロー・プラズマエッティング方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、大気圧下で安定なグロー放電プラズマを生じさせ、生成した活性種により、表面のエッティングを行う大気圧プラズマ反応方法に関するものである。

(従来の技術)

従来より、低圧グロー放電・プラズマによる成膜

法や表面改質法が広く知られており、産業的に様々な分野に応用されてきてもいる。この低圧グロー放電・プラズマによる表面改質法としては、ハロゲン原子やシリコン原子を含んだ反応性ガスのプラズマ化によって、エッチングやアモルファスシリコンの薄膜形成を行なうといわゆるプラズマエッティング法や堆積法が知られている。

このようなプラズマエッティング法や堆積法について、たとえば、高真空容器内に導入して、ハロゲンガス等のフッ素化炭素化合物のプラズマでシリコンや酸化シリコン膜をエッティングするものや、

シリコンガスまたはこれと酸素やアンモニアガスの混合ガスをプラズマ励起して、シリコン基板またはガラス基板上にアモルファスシリコン膜、酸化シリコン膜あるいは塗化シリコン膜を堆積させるものなどがある。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの従来より知られている低圧グロー放電・プラズマによる表面処理方法は、いずれも真空下での反応となるために、この低圧

条件形成の装置および設備が必要であり、また大面积基板の処理は難しく、しかも製造コストが高価なものとならざるを得ないという欠点があつた。

この発明の発明者は、このような欠点を克服するため、希ガスと混合して導入した反応性化合物を大気圧下にプラズマ励起させて、基板表面を処理するプラズマ反応法をすでに提案しており、その実施においては、優れた特性と機能を有する表面を実現している。しかしながら、この方法によつても気体表面の処理には限界があり、特に基板が金属または合金の場合においては、大気圧でアーチ放電が発生して処理が困難となる場合があるという問題があつた。

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、すでに提案した反応法をさらに発展させて、基板が金属または合金の場合においても、また大面积基板の場合においても、アーチ放電を生ずることなく、反応活性が大きく、しかも大気圧下で安定なプラズマを得ることのできる大気圧グローブラズマエッティング方法を提供すること

を目的としている。

(課題を解決するための手段)

この発明は、上記の課題を解決するものとして、一方または双方に固体誘電体被覆した平行電極間ににおいて、希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入して大気圧グローブラズマを生成させ、基板表面をエッティング処理することを特徴とする大気圧グローブラズマエッティング方法を提供する。

(作用)

この発明の大気圧グローブラズマエッティング方法においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガスを用い、かつ固体誘電体を電極に配置した誘電体被覆電極を基板に対して対向配置し、電極間にグロー・プラズマを生成させることによって、大気圧下で安定なグロー放電と基板の表面エッティング処理を可能とする。基板が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面积基板の場合にも、表面処理を確実に行うことができる。

(実施例)

以下、図面に沿つて実施例を示し、この発明の大気圧グローブラズマエッティング方法とその装置についてさらに詳しく説明する。

第1図は、この発明の大気圧グローブラズマエッティングに用いることのできる装置の一実施例を示した断面図である。

この例に示したように、この装置では、ガス導入部(11)より希ガスと反応性ガスとの混合ガスを導入し、大気圧に保持したステンレスチャンバー等がなる反応容器(2)内に多孔噴出ノズル(3)より基板(4)表面部に混合ガスを噴出させる。互いに平行配置した2枚の電極(5)(6)の一方の上部電極(5)の表面に固体誘電体(7)を配設し、この電極(5)(6)間ににおいて大気圧グローブラズマを生成させる。

また、この例においては、基板(4)として樹脂板を用いることから、下部電極(6)にこの基板(4)をのせ、固体誘電体(7)からなるマスク(8)を基板(4)表面に配置している。

第2図はこの配位関係を示したものである。エッティング部には穴部(9)を設けてもいる。また、上記の装置には、ポンプ(10)やガス排出部(11)を有している。

一般的には、大気圧でのグロー放電は容易には生じない。高電圧を印加するためアーチ放電が発生しやすく、このため、基板の表面処理は困難となる。しかししながら、この発明においては、反応性ガスに希ガスを混合した混合ガスを用い、かつ固体誘電体(7)を電極(5)に配設した誘電体被覆電極を使用することによって、大気圧下で安定なグロー放電と、基板表面のエッティングとを可能としている。基板(4)が金属または合金の場合でも、安定なグロー放電が得られ、また大面积基板の場合にも、確実な表面エッティング処理を行ふことができる。金属または合金を基板とする場合には、下部電極(6)を固体誘導体で被覆するとさらに有利となる。もちろん、基板(4)がセラミック、ス、ガラス、ガム等の場合にも、安定なグロー放

電が得られ、大面积の表面処理を行うことができる。

固体誘電体の材質としては、ガラス、セラミックス、プラスチック等の耐熱性のものを例示することができる。

グロー放電により希ガスと反応性ガスとの混合ガスを励起し、高エネルギーのプラズマを生成させるためには、高周波電源からの高電圧の印加により行う。この際に印加する電圧は、基板表面の性状や表面処理時間に応じて適宜なものとすることができます。

電極の材質についても、格別の制限はなく、アルミニウム、ステンレス等の適宜なものとすることができます。

また、大気圧下において、より安定なプラズマを得るために希ガスと反応性ガスとの混合ガスを均一に拡散供給することが好ましく、このため、この第1図に例示したように噴出ノズル(3)には複数の噴出口を設けることが有効でもある。もちろん、温度センサ、基板加熱用ヒーター、基

反応に用いるこれらのガスを大気中に放出する、火災や人体への悪影響等の安全面に問題が生ずる場合がある。これを回避するためには、ガスの無毒化を行うことが必要となる。また、Heなどのガスは高価であるため、回収して再使用することが好ましい。これらの点を考慮して、プラズマ反応系を大気と隔離する反応容器(2)を別の容器で覆うことができる。この隔離容器に接続したポンプ等の適切な排気手段により0.015Pa

0.1気圧程度に減圧することができる。なお、このときの放電箇所は、大気圧下の放電箇所と同様となる。

次に、この発明の実施例を説明する。

実施例1

第1図に示した装置を用い、固体誘電体(7)としてマイカ板を有するアルミニウム平行電極(5)(6)を用い、電極間距離を5mmとして、大気圧グロー-プラズマを生成させた。基板(4)としてポリイミド(カプトン)を用い、マイカ板をマスク(8)とした。CF₆中へのO₂の濃度

板冷却用水冷パイプ等のさらに所要の手段を設けることとも適宜になし得る。

使用する希ガスとしては、He、Ne、Ar等の単体または混合物を適宜に用いることができる。アーカ放電を防止し、安定なグロー放電を得るためにには、質量の軽いHeを用いるのが好ましい。また、希ガスと混合して導入する反応性ガスについては、酸素ガス、および/またはCF₆、C₂F₆、CH₂F₂、あるいはSF₆等のハロゲン化炭化水素や他の官能基を有する、もしくは有しない炭化水素類などの任意のものを用いることができる。また、複数種の反応性ガスを混合して用いることもできる。さらに、使用する反応性ガスによっては、ハロゲン、水素などをさらに導入してもよい。反応性ガスの使用量、割合によってエッティング速度、エッティング後の表面状態を所定のものに制御することが可能となる。希ガスと反応性ガスの混合比についても格別の制限はないが、希ガス濃度を約6.5%以上、特に9.0%以上とすることが好ましい。

を変化させて、プラズマエッティングを行った。尚、CF₆+O₂の全流量を50cm³/minで一定に保持し、Heの流量を2000cm³/minとした。また、90KHzの高周波を80Wで印加した。処理時間は60分とした。この時のエッティング速度、中心線平均粗さと混合比との関係を示したもののが第3図である。

図中の点線(a)は0.35torr、13.56MHz、約300Wでの低圧法(従来の例)を示す。

従来の低圧法では、CF₆を約2.0%添加した時にエッティング速度は最大となるが、大気圧グローブラズマ法ではO₂100%で最大になり、CF₆添加によってエッティング速度および中心線平均粗さともに減少することが確認された。また、第4図に示したように、O₂混合比が大きいほど水滴の接触角が小さくなり、CF₆混合比が大きいと未処理のものより接触角が大きくなることが確認された。

なお、このエッティング中に、アーカ放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、透

活性の高いプラズマが得られた。

実施例 2

出力 80 W, He 流量 $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$, O₂ 流量 $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ の条件で 20 分間実施例 1 と同様にしてエッティングを行った。この時のエッティング量と周波数との関係を示したのが第 5 図である。約 200 KHz で最大のエッティング量が得られることが確認された。

なお、この場合にも、エッティング中に、アーク放電は発生せず、安定な大気圧下でのグロー放電が生じ、活性の高いプラズマが得られた。

実施例 3

出力 80 W, 90 KHz, He 流量 $2000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 条件下でのプラズマの発光強度を O₂ 流量との相間として評価した。その結果を示したもののが第 6 図である。

実施例 4

次に実施例 3 の条件で、次の条件で実験を行った。

He 流量 $1915 \text{ cm}^3/\text{min}$
O₂ 流量 $0 \sim 93.6 \text{ cm}^3/\text{min}$

C 77.53 %

O 16.59 %

N 5.89 %

もちろん、この発明は、以上の例によって限定されるものではない。反応容器の形状、大きさおよび材質、誘電体被覆電極の構造および構成、希ガスおよび反応性ガスの種類や流量、印加電力の大きさ、また、基板温度、誘電体被覆電極からの基板の配置距離等の細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

また、反応性ガスや反応生成物の排気と処理および He などの希ガス回収のために減圧する場合にも、そのときの放電機構は大気圧下と同様となる。

(発明の効果)

以上詳しく述べた通り、この発明によって、従来からの低圧グロー放電プラズマ反応法に比べて、真空系の形成のための装置および設備が不要となり、コストの低減を可能とし、しかも大気圧下での表面処理を実現することができる。また、

3000 Hz, 8 mA

2.64 ~ 3.34 KV

において、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムのエッティングを行った。

この時の質量変化と混合比との関係を示したものが第 7 図である。

安定したエッティングが可能であった。

実施例 5

実施例 1 と同様にしてエッティングを行った。

O₂ / CF₄ = 25 / 25 cm³ / min とした場合のエッティング後の表面を ESCA により分析したところ、

C 66.72 %

F 5.78 %

O 21.66 %

N 5.84 %

の原子比が得られた。

ポリイミド (カブトン) の未処理のものは、次の原子比からなっていた。

装置の構造および構成が簡単であることから、大面积基板の表面処理も容易となる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の大気圧グロー プラズマエッティング装置の一実施例を示した断面図である。

第 2 図は、基板配置の関係を示した斜視図である。

第 3 図は、混合比とエッティング速度等との関係を示した相関図である。

第 4 図は混合比と接触角との相関図である。第 5 図は、エッティング量と周波数との関係を示した相関図である。

第 6 図は、O₂ 流量と発光強度との関係を示した相関図である。

第 7 図は、PET フィルムのエッティング時の質量変化と混合比とを示した相関図である。

1 … ガス導入部

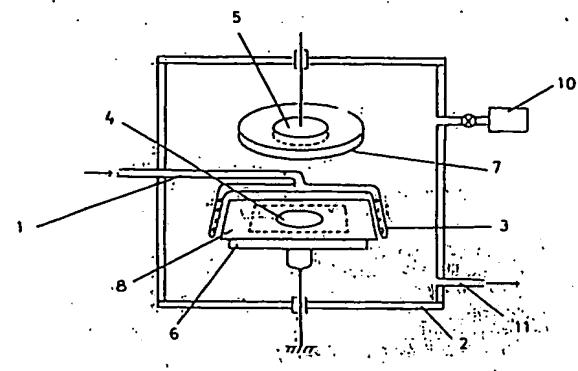
2 … 反応容器

3 … 吸出ノズル

4 … 基板

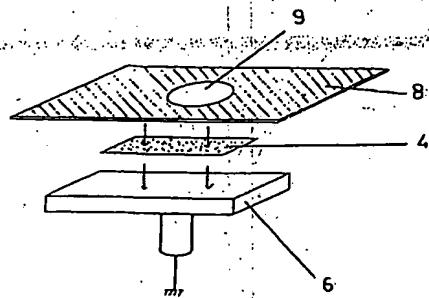
第1図

5…上部電極
6…下部電極
7…固体誘電体
8…マスク
9…穴部
10…ポンプ
11…ガス排出部

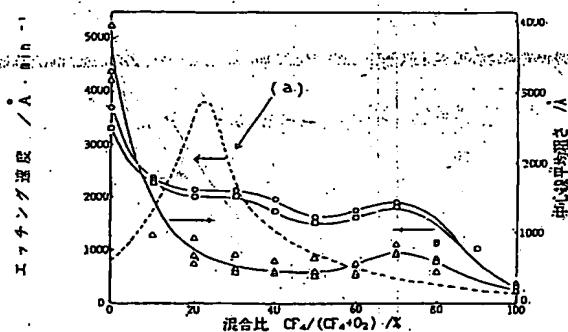


代理人 幸利夫

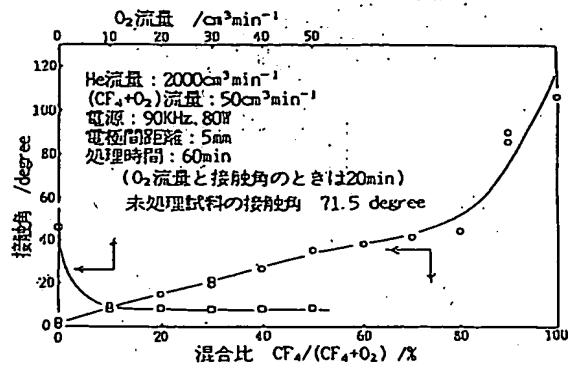
第2図



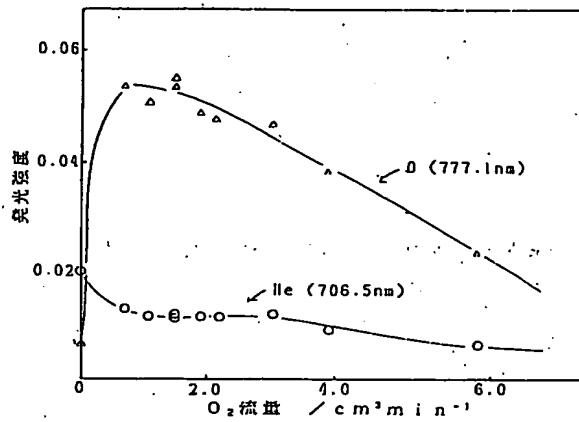
第3図



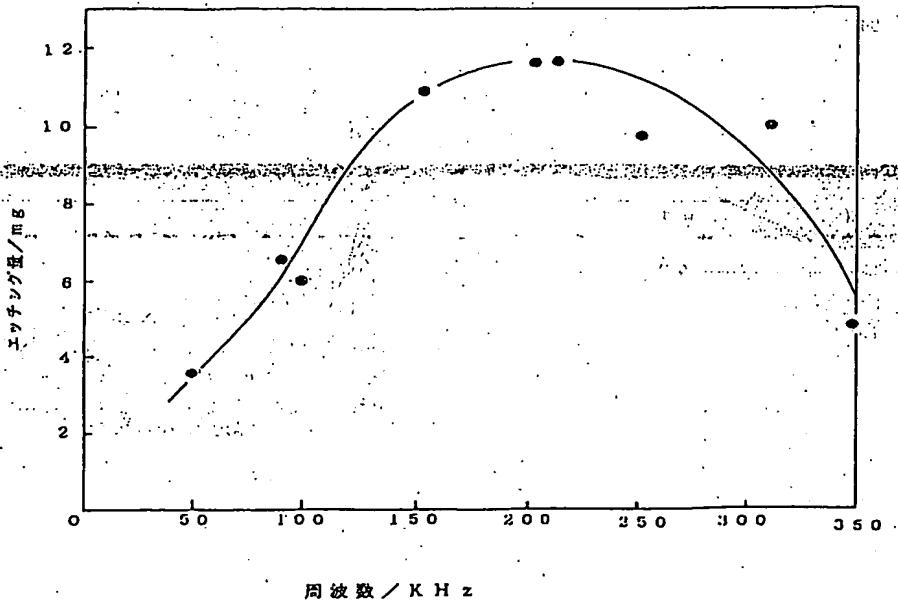
第 4 図



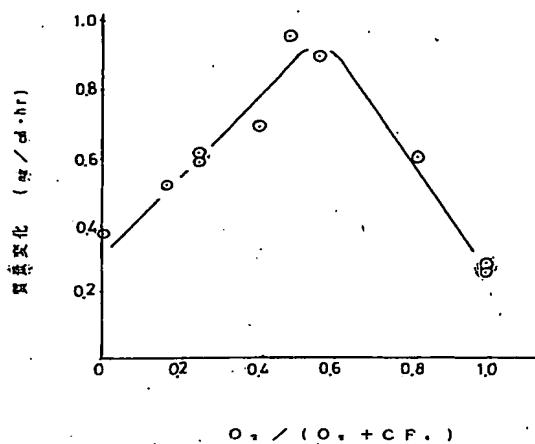
第 6 図



第 5 図



第 7 図



$O_2 / (O_2 + CO_2)$